

**HIGH-FLASH-POINT WATER AND/OIL REPELLENT AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP5263070

Publication date: 1993-10-12

Inventor(s): KUBO MOTONOBU; others: 02

Applicant(s):: DAIKIN IND LTD

Requested Patent: ■ JP5263070Application  
Number: JP19920060132 19920317

Priority Number(s):

IPC Classification: C09K3/18 ; C08F2/44 ; C08F220/22 ; C08F220/38 ; C08F246/00 ; C08L33/16 ;  
C09K3/00

EC Classification:

Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain a repellent having a high-flash-point, high water repellency, high oil repellency and good dispersion stability in water by emulsion- polymerizing a fluoroalkylated (meth)acrylate and a fluorine-free polymerizable monomer in an aqueous solution of a specified compound.

**CONSTITUTION:** This repellent is obtained by emulsion-polymerizing a fluoroalkylated acrylate or methacrylate and a fluorine-free polymerizable monomer in an aqueous solution of a water-soluble compound soluble in at least either of the monomers and represented by the formula (wherein R1 and R2 are each H, 1-5C alkyl or acyl provided that they cannot be H simultaneously); X is H or methyl; and (n) is 1-5). The content of the acrylate or methacrylate monomer in the copolymer is suitably 40wt.% or above, especially about 50-80wt.%. The content of the fluorine-free polymerizable monomer in the copolymer is 60wt.% or below, desirably 20-50wt.%.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】特開平5-263070

(43)【公開日】平成5年(1993)10月12日

(51)【国際特許分類第5版】

C09K 3/18 102 8318-4H

103 8318-4H

C08F 2/44 MCR 7442-4J

220/22 MMT 7242-4J

220/38 MMU 7242-4J

246/00 MPY 8416-4J

C08L 33/16 LJE 7921-4J

C09K 3/00 112 A 9049-4H

【審査請求】未請求【請求項の数】2【全頁数】7

(21)【出願番号】特願平4-60132

(22)【出願日】平成4年(1992)3月17日

(71)【出願人】

【識別番号】000002853

【氏名又は名称】ダイキン工業株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル

(72)【発明者】

【氏名】久保元伸

【住所又は居所】大阪府摂津市西一津屋1番1号ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)【発明者】

【氏名】林和則

【住所又は居所】大阪府摂津市西一津屋1番1号ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)【発明者】

【氏名】榎本孝司

【住所又は居所】大阪府摂津市西一津屋1番1号ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(74)【代理人】

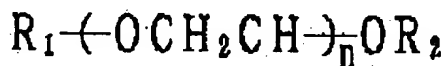
【弁理士】

【氏名又は名称】青山葆(外1名)

(54)【発明の名称】高引火点撥水撥油剤およびその製法

(57)【要約】

【構成】(A)フルオロアルキル基含有アクリレートまたはメタクリレート、および(B)フッ素を含まない重合性単量体の少なくとも1つに可溶であり、水溶性でもあり、式：



(I)

X

【化1】[式中、R1およびR2は、水素、炭素数

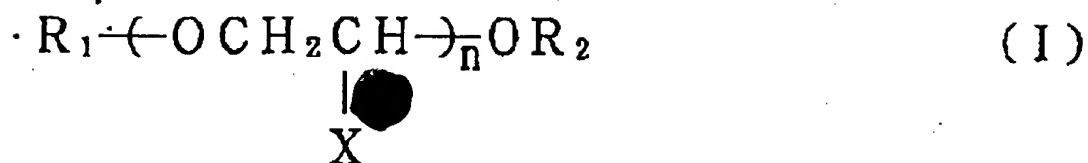
1~5のアルキル基またはアシル基(ただし、R1とR2が同時に水素であることはない。)、Xは水素またはメチル基、nは1~5の数である。]で示される化合物の水溶液中で、成分(A)および(B)を乳化重合することを特徴とする撥水撥油剤の製法、該製法から得られる撥水撥油剤。

【効果】本発明の撥水撥油剤は、高引火点を有し、高度の撥水撥油性、特に撥油性、および良好な水性分散液安定性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)フルオロアルキル基含有アクリレートまたはメタクリレート、および(B)フッ素を含まない重合性単量体の少なくとも1つに可溶であり、水溶性でもあり、式：

【化1】



[式中、R1およびR2は、水素、炭素数1～5のアルキル基またはアシル基（ただし、R1とR2が同時に水素であることはない。）、Xは水素またはメチル基、nは1～5の数である。]で示される化合物の水溶液中で、成分（A）および（B）を乳化重合することを特徴とする撥水撥油剤の製法。

【請求項2】請求項1記載の製法によって得られた撥水撥油剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高引火点を有する撥水撥油剤およびその製法に関する。より詳細には、本発明は高引火点を有し、高度の撥水撥油性、特に撥油性、および良好な水性分散液安定性を有する撥水撥油剤に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来よりポリフルオロアルキル基を含有する（メタ）アクリレートのような化合物の重合体を水に分散させた撥水撥油剤が知られている。この水性分散液の安定性を高める目的で有機溶媒を使用して重合を行う必要があるが、かかる有機溶媒には単量体との相溶性の点からアセトンのような低沸点の溶剤を使わずに、引火の恐れや環境汚染の心配があった。

【0003】この点を解決するためにアセトンの代わりに飽和多価アルコールを使用することが提案されている（特開昭60-40182号公報参照）。しかし、得られる水性分散液の安定性および撥水撥油性が十分ではない。また、有機溶剤の使用量は単量体100重量部に対し60～100重量部と多く、環境汚染の軽減も課題である。

【0004】また、特開昭55-69677号公報には、乳化重合の収率を高め、粒子径の小さい共重合体を得るために、重合反応時の水性媒体に水溶性の有機溶剤を5～20重量％程度の濃度で水性媒体に添加することが提案されている。有機溶剤の例としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの如きグリコールエーテル類；アセトン、メチルエチルケトンの如きケトン類；酢酸メチル、酢酸エチルの如きエステル類が挙げられている。しかし、ケトン類、エステル類は引火点が低いため、引火の恐れがある。また、全てのグリコールエーテル類が必ずしも分散良好な乳化液、高度な撥水撥油性を有する製品を与えるとは限らない。

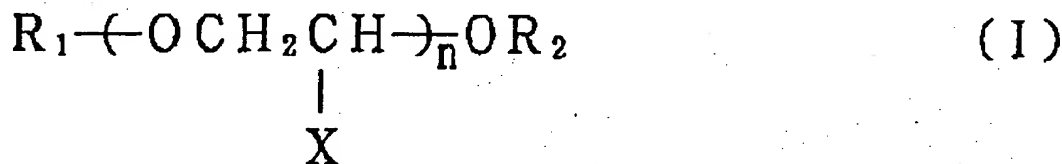
【0005】さらに、特開昭61-276880号公報には、沸点が150℃以上で酸素を含有する有機溶剤を使用する方法が提案されている。しかし、この方法では乳化重合時の分散助剤として、他の有機溶剤（たとえばケトン類、エステル類）を使用する必要があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、フルオロアルキル基含有の（メタ）アクリレートおよびフッ素を含まない重合性単量体を乳化重合するにあたって、前記の少なくとも1種の単量体を溶解する水溶性有機溶剤、即ち、特定のグリコールエーテル類またはグリコールエステル類を用いることを特徴とする。本発明の撥水撥油剤は、高引火点、高度な撥水撥油性、特に撥油性、水性分散液の安定性を同時に満足する。

【0007】本発明の要旨は、（A）フルオロアルキル基含有アクリレートまたはメタクリレート、および（B）フッ素を含まない重合性単量体の少なくとも1つに可溶であり、水溶性でもあり、式：

化2]

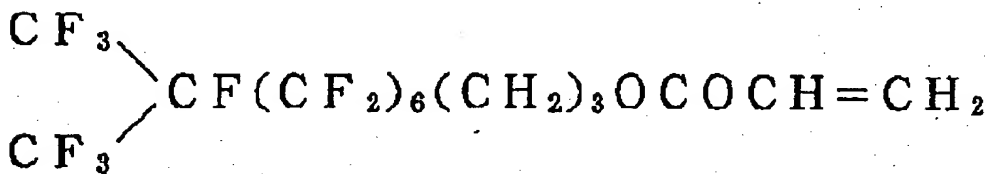
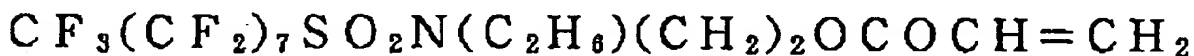
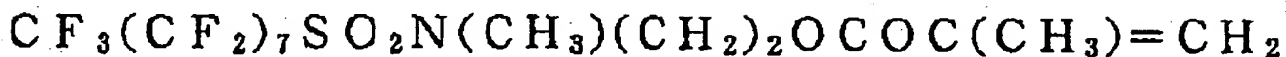
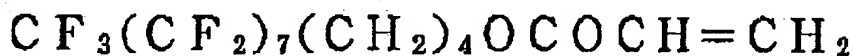
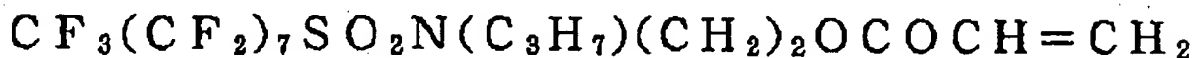
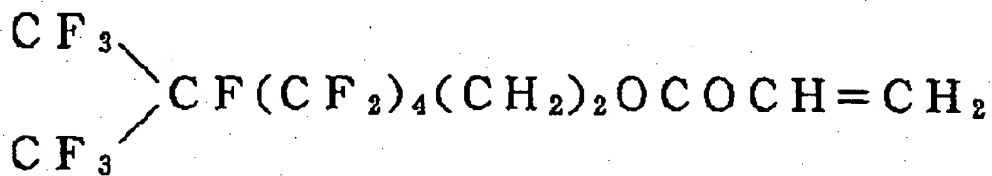
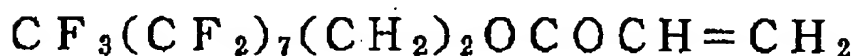
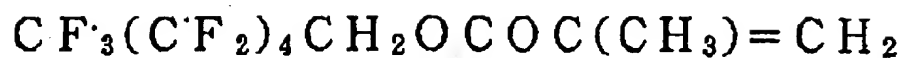


[式中、R1およびR2は、水素、炭素数1～5のアルキル基またはアシル基（ただし、R1とR2が同時に水素であることはない。）、Xは水素またはメチル基、nは1～5の数である。]で示される化合物の水溶液中で、成分（A）および（B）を乳化重合することを特徴とする撥水撥油剤の製法に存する。

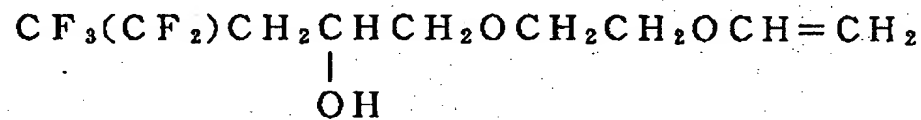
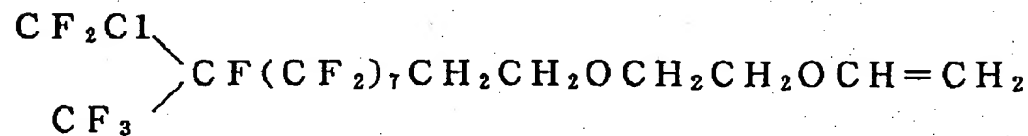
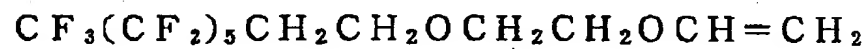
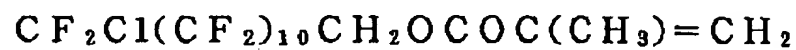
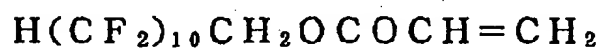
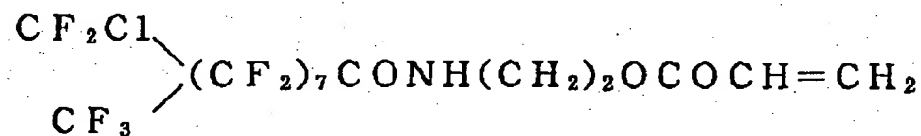
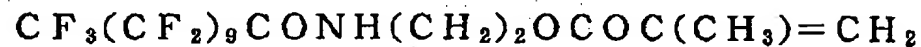
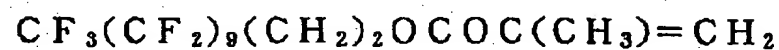
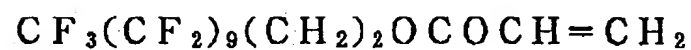
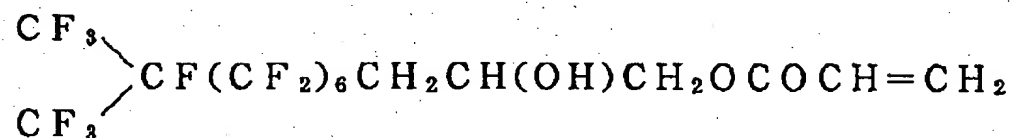
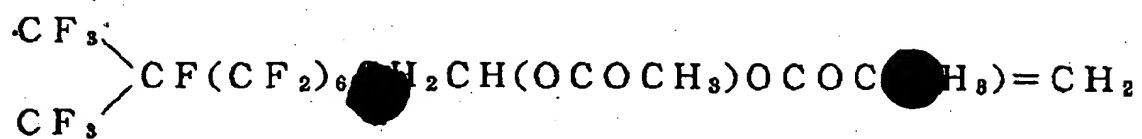
【0008】本発明におけるフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートは、何ら限定されるものではないが、フルオロアルキル基の炭素数は3～21のものが好ましく、特に6～18のものが好ましい。好適な具体例は以下の通りである。

【0009】

【化3】



[0010]  
[化4]



重量部ほど必要である。しかし、化合物(I)を使用した本発明の場合、10~30重量部が適量であり、通常よりも少ない溶剂量で安定な水性分散液を得ることができる。

【0016】本発明における共重合体における単量体(A)の共重合割合は少なくとも10重量%、特に50~80重量%程度が適当である。フッ素を含まない単量体の量は、共重合体に基づいて60重量%以下、好ましくは20~50重量%である。使用する界面活性剤、重合開始剤については特に制限はない。界面活性剤として陰イオン性、陽イオン性、あるいは非イオン性の各種乳化剤のほとんどすべてを使用できる。また、重合開始剤として有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩の如き各種重合開始剤、更には $\gamma$ 線の如き電離性放射線などが採用できる。

【0017】本発明の撥水撥油剤は被処理物の種類により任意の方法で適用され得る。例えば、浸漬、塗布等の如き被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用され得る。又、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キュアリングを行っても良い。更に本発明の撥水撥油剤は、他の重合体ブレンドを混合しても良く、他の撥水剤や撥油剤あるいは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤など添加剤を適宜添加して併用することも勿論可能である。

【0018】本発明の撥水撥油剤で処理され得る物品は、特に限定なく種々の例を挙げることができる。例えば、繊維製品、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属、酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスターなどがある。繊維製品としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維；ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンの如き種々の合成繊維；レーヨン、アセテートの如き半合成繊維；ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維の如き無機繊維；或いはこれらの繊維の混合物があげられる。繊維製品は、繊維、糸、布等の形態のいずれであってもよい。

【0019】次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、実施例が本発明を限定するものでないことは勿論である。以下の実施例中に示す撥水性、撥油性については、次の様な尺度で示してある。即ち、撥水性はJIS L-1005のスプレー法による撥水性No.(下記表1参照)をもって表わす。撥油性は下記表2に示された試験溶液を試料の上、二ヶ所に数滴(径約4mm)置き、30秒後の浸透状態により判定する(AATCC-TM118-1966)。

【0020】

【表1】 撥水性No. 状態 100表面に付着湿潤のないもの 90表面にわずかに付着湿潤を示すもの 80表面に部分的湿潤を示すもの 70表面に湿潤を示すもの 50表面全体に湿潤を示すもの 0表裏面が完全に湿潤を示すもの

【0021】

【表2】 撥油性試験溶液表面張力 (dyne/cm25°C) 8 n-ヘプタン 20.0 7 n-オクタン 21.8 6 n-デカン 23.5 5 n-ドデカン 25.0 4 n-テトラデカン 26.7 3 n-ヘキサデカン 27.3 2 n-ヘキサデカン35/Nujo165混合溶液 29.6 1 Nujo131.2 0 1に及ばないもの

【0022】尚、撥水性No.、撥油性に+印を付したものは、それぞれ性能がわずかに良好なものを示す。

【0023】実施例1この例では、典型的な乳化重合の方法を、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いフルオロアルキル基含有アクリレート、ステアリルアクリレート、N-メチロールアクリルアミドの3元共重合体の具体例で説明する。

【0024】500ccフラスコに $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2COOCH=CH_2$  (n=6, 8, 10, 12, 14; 平均8) 100g、ステアリルアクリレート50g、N-メチロールアクリルアミド1g、純水200g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル30g、酢酸0.3g、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル6g、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド10gを入れ、攪拌下に50°Cで15分間、超音波で乳化分散させた。アゾビスイソブチルアミジン-2塩酸塩0.75gを添加し、5時間反応させた。

【0025】有機溶剤に対する水、フルオロアルキルアクリレート、ステアリルアクリレートの溶解性および乳化重合品の安定性を調べた。次に、ポリエステル布を撥水撥油剤濃度0.06重量%の水分散液に浸漬し、マングルで絞ってウェットピックアップ65%とし、80°Cで3分間乾燥し、更に150°Cで3分間熱処理した。布の撥水撥油性を測定した。表3に結果を示す。

【0026】実施例2~7および比較例1~7表3に示す有機溶剤を使用して、実施例1と同様の手順を繰り返した。表3に結果を示す。

【0027】

【表3】

撥水撥油性	初期		耐久性		HL-3		DC-3		WR		OR		WR		OR		WR		OR		WR		OR	
	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	5	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

実施例	有機溶剤	有機溶剤への溶解性			製品の引火点	製品の安定性	
		FA	StA	水			
1	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	○	○	○	>100℃	○	1
2	ジプロピレングリコールモノエチルエーテル	○	○	○	>100℃	○	1
3	トリプロピレングリコールモノメチルエーテル	○	○	○	>100℃	○	1
4	トリエチレングリコールジメチルエーテル	○	○	○	>100℃	○	1
5	ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	○	○	○	>100℃	○	1
6	ペンタエチレングリコールモノブチルエーテル	×	○	○	>100℃	○	1
7	ジゲラ임	×	○	○	>100℃	○	1
比較例 1	アセトン	○	○	○	10℃	○	1
2	ジプロピレングリコール	×	×	○	>100℃	×	
3	トリプロピレングリコール	×	○	○	>100℃	×	
4	エチレングリコール	×	×	○	>100℃	×	
5	ジエチレングリコール	×	×	○	>100℃	×	
6	ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル	×	×	○	>100℃	×	
7	有機溶剤なし	—	—	—	エマルジョンが得	エマルジョンが得	

【0028】尚、表3においてはFAは $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2COOCH=CH_2$  ( $n=6, 8, 10, 12, 14$ 、平均8)、StAはステアリルアクリレートを示している。ORは撥油性、WRは撥水性、DC-3はJISL-1092-32法によるドライクリーニング3回後の結果、HL-3はJISL-0217-103法による洗濯3回後の結果を示す。安定性のXは、合成品に数日後に沈降が見られるものを表わす。有機溶剤に対する溶解性は、50℃で50%以上溶解するものを○とした。